

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-149584

(P2004-149584A)

(43) 公開日 平成16年5月27日(2004.5.27)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 08 L 81/06	C 08 L 81/06	2 H 0 9 0
B 3 2 B 27/00	B 3 2 B 27/00	4 F 0 0 6
B 3 2 B 27/20	B 3 2 B 27/20	4 F 1 0 0
C 08 J 7/04	C 08 J 7/04	4 J 0 0 2
C 08 K 3/34	C 08 K 3/34	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-313648 (P2002-313648)	(71) 出願人	000005201
(22) 出願日	平成14年10月29日 (2002.10.29)		富士写真フイルム株式会社
			神奈川県南足柄市中沼210番地
		(74) 代理人	110000109
			特許業務法人特許事務所サイクス
		(72) 発明者	成瀬 英明
			神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
			真フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	2H090 JA07 JB01 JB03 JC00 JC07
			JD08 JD11 JD12 JD17
			4F006 AA40 AA55 AB20 AB67 BA05
			CA08 DA00
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機変性層状珪酸塩を含有する樹脂組成物、フィルム、ガスバリア性フィルム、並びにそれらを用いた基板及び画像表示素子

(57) 【要約】

【課題】優れた耐熱性及びガスバリア性を併有する組成物及びフィルムの提供、該フィルムを有するガスバリア性フィルムの提供、並びに優れた精細性及び耐久性を有する基板及び画像表示素子の提供。

【解決手段】下記 (I) 及び／又は一般式 (I I) で表される繰り返し単位からなるポリエーテルスルホン樹脂中に、テトラアルキルホスホニウム化合物及び／又は含窒素複素環式化合物の4級塩を有する層状珪酸塩を含有する樹脂組成物及びフィルム、該フィルム上に、ゾルーゲル法により得られる有機-無機ハイブリッド層を有するガスバリア性フィルム、及びそれらを用いた画像表示素子。

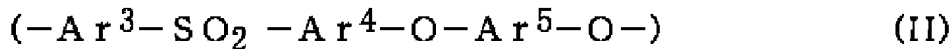
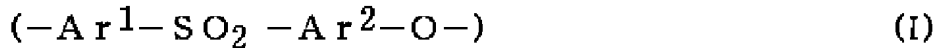
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式（I）及び／又は一般式（II）で表される繰り返し単位からなるポリエーテルスルホン樹脂中に、テトラアルキルホスホニウム化合物及び／又は含窒素複素環式化合物の4級塩を有する層状珪酸塩を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【化1】



（一般式（I）及び（II）中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 及び Ar^5 は同一又は異なる炭素数6～12の芳香族炭化水素基を表す。） 10

【請求項2】

請求項1に記載の樹脂組成物からなることを特徴とするフィルム。

【請求項3】

請求項2に記載のフィルム上に、ゾルゲル法により得られる有機-無機ハイブリッド層を有することを特徴とするガスバリア性フィルム。

【請求項4】

請求項2に記載のフィルム又は請求項3に記載のガスバリア性フィルムを有することを特徴とする基板。

【請求項5】

請求項2に記載のフィルム又は請求項3に記載のガスバリア性フィルムを有することを特徴とする画像表示素子。 20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れた耐熱性とガスバリア性とを併有する樹脂組成物、フィルム、ガスバリア性フィルム、並びにそれらを用いた基板及び画像表示素子に関する。特に、本発明は、フレキシブルな支持体を用いた有機EL素子や液晶表示素子などの画像表示素子に好適な樹脂組成物、フィルム及びガスバリア性フィルム並びにそれらを用いた基板及び画像表示素子に関する。 30

【0002】

【従来の技術】

パソコンや携帯用情報端末が普及するにつれて、軽くて薄い電子ディスプレイの需要が急増している。現在、普及している液晶表示素子と、最近自己発色性による視認性の高さが注目を集めている有機EL素子は、いずれも主としてガラス基板が使用される。素子の軽量化、衝撃への耐久性、柔軟性などの観点からは、液晶表示素子や有機EL素子の基板としては、フレキシブルなプラスチック基板を用いることが好ましい。しかしながら、プラスチック基板は、ガラス基板と比べて耐熱性やガスバリア性が劣るため、高精細なパターンを作製する場合には不向きであり、また耐久性に欠けるといった欠点もあった。

【0003】

このようなプラスチック基板における欠点を改善するための研究がこれまで数多く報告されている。例えば、ガスバリア性を改善する技術として、下記の特許文献が報告されている（下記、特許文献1～3参照）。 40

特許文献1は、層状化合物を含有する層を有する多層構造プラスチック基板を液晶表示装置に用いる例を開示する。この公報には、層状化合物を使用することで耐熱性、硬度、耐透気性を改善できる旨が記載されている。しかしながら、ガスバリア性は十分なものとはいえず、さらなる改良が必要とされていた。

【0004】

また、特許文献2は、防湿性と酸素バリア性を両立させるために、ポリオレフィン系樹脂層間に、特定のアスペクト比を有する層状無機化合物と樹脂よりなる組成物層を設けた積 50

層フィルムを開示する。さらに、特許文献 3 は、アルコキシドの部分加水分解重縮合物と水溶性高分子との混合物からなるガスバリア層を有するフィルムを開示する。しかし、これらは、いずれも高湿度下における酸素バリア性に関しては未だ十分でなく、液晶表示基板や有機 EL 基板に使用するためには、積層フィルム全体のガスバリア性をさらに改良する必要があった。

【0005】

一方、耐熱性を改善する技術としては、下記の特許文献 4 がある。この特許文献 4 は、ポリエチレンテレフタレートフィルム (PET) 上に酸化ケイ素薄膜とゾルゲル法による有機-無機ハイブリッド膜を積層したフィルムを有機 EL 素子用の基材、及び保護層に用いた例を開示する。しかし、PET のガラス転移温度は 100℃ 以下であり、耐熱性は十分なものではなかった。

【0006】

他方、透明性と耐熱性の高い樹脂としては、従来からポリエーテルスルホン樹脂が知られている。しかしながら、この樹脂は、ガスバリア性が不十分との問題を有していた。

また、ポリエーテルスルホン酸に前述のような層状化合物を用いた場合、ポリエーテルスルホン酸の高いガラス転移温度のため、高温での混練が必要となり、層状化合物の親有機化剤の分解が起こり、耐熱性において十分な効果が得られない。

したがって、かねてから優れたガスバリア性と耐熱安定性とを併有する樹脂材料の開発が望まれていた。

【0007】

【特許文献 1】

特開 2001-205743 号公報 (第 3 頁 [0012] ~ 第 10 頁 [0062])

【特許文献 2】

特開平 7-251489 号公報 (第 3 頁 [0005] ~ 第 8 頁 [0034])

【特許文献 3】

特開 2000-343659 号公報 (第 2 頁 [0010] ~ 第 7 頁 [0058])

【特許文献 4】

特開 2000-323273 号公報 (第 3 頁 [0008] ~ 第 10 頁 [0078])

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、本発明の第一の目的は、優れた耐熱性とガスバリア性とを併有する樹脂組成物及びその樹脂組成物からなるフィルムを提供することにある。また、本発明の第二の目的は、優れた耐熱性とガスバリア性とを併有するガスバリア性フィルムを提供することにある。また、本発明の第三の目的は、優れた精細性と耐久性とを併有する基板及び画像表示素子を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

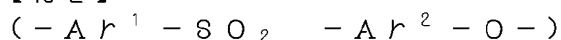
本発明者は、良好な耐熱性とガスバリア性とを併有し、かつ液晶表示基板や有機エレクトロルミネッセンス素子 (以下、「有機 EL 素子」という) に使用した場合に、良好な精細性及び耐久性を示す組成物の開発について鋭意検討した。その結果、所定の樹脂中に所定の有機変性層状珪酸塩を含有させることにより優れた耐熱性とガスバリア性とを併有する樹脂組成物を開発することに成功し、本発明を完成に至った。

【0010】

すなわち、本発明の第一の目的は、下記一般式 (I) 及び/又は一般式 (II) で表される繰り返し単位からなるポリエーテルスルホン樹脂中に、テトラアルキルホスホニウム化合物及び/又は含窒素複素環式化合物の 4 級塩を有する層状珪酸塩を含有することを特徴とする樹脂組成物、及び該樹脂組成物からなるフィルムにより達成される。

【0011】

【化 2】



(I)

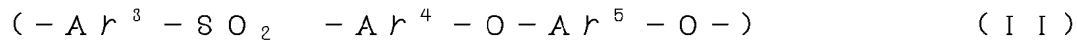
10

20

30

40

50



【0012】

一般式 (I) 及び (I I) 中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 及び Ar^5 は同一又は異なる炭素数 6～12 の芳香族炭化水素基を表す。

【0013】

本発明の第二の目的は、前記フィルム上に、ゾルーゲル法により得られる有機-無機ハイブリッド層を有することを特徴とするガスバリア性フィルムにより達成される。

【0014】

本発明のガスバリア性フィルムの好ましい態様は、次のとおりである。

(1) 前記有機-無機ハイブリッド層上にさらに樹脂フィルムを有することを特徴とする前記ガスバリア性フィルム。

10

(2) 前記樹脂フィルムが前記樹脂組成物からなるフィルムである (1) に記載のガスバリア性フィルム。

【0015】

本発明の第三の目的は、前記フィルム又は前記ガスバリア性フィルムを有する基板、並びに前記フィルム又は前記ガスバリア性フィルムを有する画像表示素子により達成される。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の樹脂組成物、フィルム、ガスバリア性フィルム、基板及び画像表示素子についてさらに詳細に説明する。

20

なお、本明細書において「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味として使用される。

【0017】

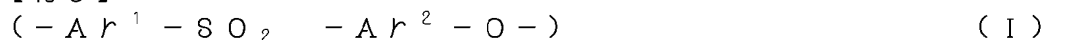
〔樹脂組成物〕

(ポリエーテルスルホン樹脂)

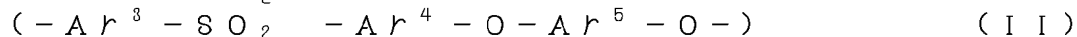
本発明の樹脂組成物では、下記の一般式 (I) 又は (I I) で表される繰り返し単位からなるポリエーテルスルホン樹脂が用いられる。

【0018】

【化 3】



30



【0019】

上記一般式 (I) 及び (I I) 中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 及び Ar^5 は同一又は異なる炭素数 6～12 の芳香族炭化水素基を表す。

【0020】

一般式 (I) 及び (I I) において、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 は、炭素数 6～12 のアリーレン基であり、炭素数 6～10 のアリーレン基であることが好ましい。具体的には、m-フェニレン基、p-フェニレン基、ジメチル-p-フェニレン基、テトラメチル-p-フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基などが挙げられる。特に $Ar^1 \sim Ar^4$ のいずれも p-フェニレン基である場合には、製造面からも有利であるため好ましい。

40

【0021】

一般式 (I I) において、 Ar^5 は炭素数 6～12 のアリーレン基であり、炭素数 6～10 のアリーレン基であることが好ましい。具体的には、m-フェニレン基、p-フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基などが挙げられ、中でも Ar^5 がビフェニレン基であることがさらに好ましい。一般式 (I I) において Ar^3 、 Ar^4 が p-フェニレン基であり、かつ Ar^5 がビフェニレン基であることが特に好ましい。

【0022】

一般式 (I) 又は (I I) で表されるポリエーテルスルホンの具体例としては、例えば、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンと 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンと

50

を重縮合することによって得られる、繰り返し単位中にスルホニル基とエーテル基とを有する芳香族ポリエーテルスルホン重合体や、4,4'-ジクロロジフェニルスルホンと4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとジフェニル化合物との共重合体を挙げることができる。ジフェニル化合物の例としては、2,2'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルなどが挙げられる。

市販されているポリエーテルスルホンとしては、例えば、ピクトレックス P E S (ICI 社製、販売：住友化学工業(株))、レーテル A (Amoco 社製)、ウルトラソン E (BASF 社製)などの商品を挙げることができる。

【0023】

本発明において、ポリエーテルスルホン樹脂は、上記一般式 (I) 又は (II) で表される一種又は二種以上の繰り返し単位からなる。一般式 (I) の繰り返し単位と一般式 (II) の繰り返し単位からなるポリエーテルスルホン樹脂の場合、一般式 (I) の繰り返し単位と一般式 (II) の繰り返し単位の割合、すなわち共重合組成比 (I) / (II) は、得られるポリエーテルスルホン樹脂の溶解性、耐熱性、製膜したフィルムの物性に依りて適宜決定することができ、特に制限はないが、例えば、一般式 (I) の繰り返し単位を 0.1 ~ 99.9 モル%、好ましくは 1 ~ 99 モル%含有するポリエーテルスルホン樹脂であることが好ましい。

【0024】

上記ポリエーテルスルホン樹脂の中でも、入手のしやすさ、耐熱性及び溶解性の観点から、Ar¹ 及び Ar² がともに p-フェニレン基である一般式 (I) の繰り返し単位が 70 ~ 90 モル%であり、かつ Ar³ ~ Ar⁵ が全て p-フェニレン基である一般式 (II) の繰り返し単位が 30 ~ 10 モル%であるポリエーテルスルホン酸樹脂を使用することが好ましい。

【0025】

上記ポリエーテルスルホン樹脂は、公知の方法で作製することができる。例えば、アルカリ金属炭酸塩の存在下、非プロトン性極性溶媒中で水酸基及びハロゲン基を末端に有するモノマーを重縮合することにより得ることができる。

【0026】

上記ポリエーテルスルホン樹脂の分子量は、その尺度である η_{sp}/c で表示すると 0.1 ~ 10 dl/g、好ましくは 0.3 ~ 5.0 dl/g の範囲のものである。但し、これらの粘度は 0.5 g/dl のジオキソラン溶液中、30℃で測定した値である。0.1 dl/g より小さいと、丈夫なフィルムが得られず、また 10 dl/g を越えると、該ポリマーが得にくいばかりか溶解性が低下するために好ましくない。

【0027】

上記ポリエーテルスルホン樹脂は透明であり、光線透過率が 80% 以上、好ましくは、90% 以上、さらに好ましくは 95% 以上である。また、上記ポリエーテルスルホン樹脂は、ガラス転移温度 (T_g) が 200℃ 以上、好ましくは 210℃ 以上、さらに好ましくは 220℃ 以上である。上記ポリエーテルスルホン樹脂は、T_g が高く、耐熱性に優れるため、後述する画像表示素子、特に有機 EL 素子の基板として有効に使用できる。

【0028】

(テトラアルキルホスホニウム化合物及び/又は含窒素複素環式化合物の 4 級塩を層間に有する有機変性層状珪酸塩)

本発明の樹脂組成物は、前記樹脂中に、テトラアルキルホスホニウム化合物及び/又は含窒素複素環式化合物の 4 級塩を有する有機変性層状珪酸塩(以下、「有機変性層状珪酸塩」という)を含有する。

なお、本明細書において「親有機化」とは、親有機化剤であるテトラアルキルホスホニウム化合物及び/又は含窒素複素環式化合物の 4 級塩により層状珪酸塩の層間及び表面に存在する無機イオンが親有機化剤によりイオン交換されることをいう。これらの親有機化剤は、層状珪酸塩の表面や層間に存在することで層状珪酸塩を親有機化する働き及び層状珪酸塩の層間隔を拡張する働きがあり、結果として層状珪酸塩の樹脂中への混練を促進する

10

20

30

40

50

作用を示すことが知られている。

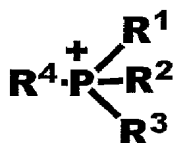
【0029】

＜テトラアルキルホスホニウム化合物＞

本発明の樹脂組成物では、有機変性層状珪酸塩の親有機化剤として下記一般式（III）で表されるテトラアルキルホスホニウム化合物を用いることが好ましい。

【0030】

【化4】



(III)

10

ここで、一般式（III）中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、炭素数1以上の直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基又は環状アルキル基を表し、同一であっても異なってもよい。

【0031】

上記一般式（III）の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ における直鎖状アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-エイコシル基などを挙げることができる。

20

【0032】

上記一般式（III）中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ における分岐状アルキル基としては、例えば、*i*S-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*eo-ペンチル基、2-エチルヘキシル基、2-ヘキシルデシル基などを挙げることができる。さらに、上記 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ における環状アルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などを挙げることができる。

また、上記 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、一部に不飽和結合（二重結合や三重結合）、エステル基、アミド基、エーテル基、フェニレン基などを有していてもよい。

30

【0033】

上記 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、炭素数1以上の直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基又は環状アルキル基であれば、同一であっても異なってもよい。好ましくは上記一般式（III）の $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ が炭素数3～100の直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基又は環状アルキル基、より好ましくは $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ が*n*-ブチル基、*n*-ヘキシル基又は*n*-オクチル基である場合であって、 R^4 が炭素数1以上の直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基又は環状アルキル基の場合である。また、上記 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ が炭素数1以上の直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基又は環状アルキル基、より好ましくは $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ がメチル基又はエチル基である場合であって、 R^4 が炭素数3～80の直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基又は環状アルキル基、より好ましくは炭素数10～80の直鎖状アルキル基の場合である。さらに好ましくは、上記 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が同一の直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基又は環状アルキル基の場合である。

40

本発明においてテトラアルキルホスホニウム化合物は、上記一般式（III）で示されるテトラアルキルホスホニウム化合物を単独で使用し、又は複数を組み合わせて使用することもできる。

【0034】

上記テトラアルキルホスホニウム化合物は、通常、トリアルキルホスフィンにハロゲン化アルキルを反応させることにより得られる。合成のし易さの観点からは炭素数1以上の直鎖状、分岐状又は環状アルキル基を有するトリアルキルホスフィンに炭素数3以上の直鎖

50

状、分岐状又は環状アルキル基を有するハロゲン化アルキルを反応させることが好ましい。一方、トリメチルホスフィンやトリエチルホスフィンには毒性が高いため、人体への安全性の観点からは、炭素数3以上、好ましくは炭素数4以上の直鎖状、分岐状又は環状アルキル基を有するトリアルキルホスフィンを使用することが好ましい。

【0035】

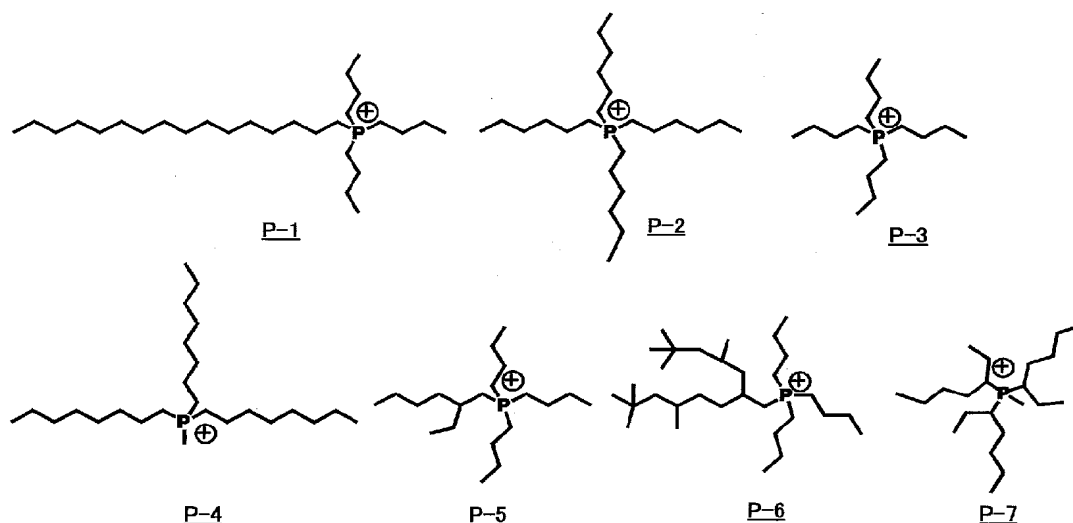
上記テトラアルキルホスホニウム化合物の原料となるトリアルキルホスフィン、市販の化合物を用いることができる。このような市販の化合物としては、例えば、トリ n -ブチルホスフィン、トリ n -ヘキシルホスフィン、トリ n -オクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどを挙げることもできる。

【0036】

上記テトラアルキルホスホニウム化合物の具体例としては次のものが挙げられる。但し、上記テトラアルキルホスホニウム化合物はこれらの化合物に限定されるわけではない。

【0037】

【化5】



【0038】

<含窒素複素環式化合物の4級塩>

本発明の樹脂組成物で親有機化剤として用いられる含窒素複素環式化合物の4級塩は、窒素を含有する環状化合物の窒素原子を4級化して得られる化合物であれば特に限定されない。好ましくは、複素環を構成する窒素原子を4級化して得られる化合物である。複素環を構成する元素数については特に限定されないが、好ましくは4～10員環であり、さらに好ましくは5～8員環である。また、複素環については、飽和でも不飽和でもよく、芳香族性を有していてもよい。さらに、複素環には窒素原子、炭素原子の他に酸素原子や硫黄原子を含んでいてもよい。

【0039】

本発明で使用可能な含窒素6員環芳香族化合物としては、例えば、ピリジン、2-ピコリン、3-ピコリン、4-ピコリン、2,3-エチルピリジン、2,4-エチルピリジン、2,5-エチルピリジン、2,6-エチルピリジン、3,5-エチルピリジン、2,4,6-トリエチルピリジンなどを挙げることもでき、1位以外の位置に置換基を有する含窒素6員環芳香族化合物であることが好ましい。

また、含窒素5員環芳香族化合物としては、例えば、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、イソオキサゾール、オキサゾール、チアゾール、インドール、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンズイソオキサゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾチアゾールなど、及びこれらの誘導体を挙げることもできる。

また、含窒素非芳香族系化合物としては、例えば、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、デカヒドロキノリン、デカヒドロイソキノリン、インドリン、イソインドリン、ピロリジジン、キノリジジン、キヌクリジン、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタンなどを挙げることができる。

【0040】

有機変性層状珪酸塩が良好な熱安定性を示すようにするためには、前記含窒素複素環式化合物の置換基として少なくとも一つ以上の一定鎖長以上のアルキル基を有することが好ましい。より好ましくはこれらのアルキル基を窒素複素環式化合物の4級塩を形成する窒素原子上に有する場合である。

前記アルキル基としては、炭素数4～100のアルキル基であることが好ましく、炭素数8～50のアルキル基であることがより好ましく、炭素数12～30のアルキル基を有することがさらに好ましい。これらのアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状又は不飽和構造を有するものであってもよい。

前述の少なくとも一つ以上の一定鎖長以上のアルキル基を有していれば、4級塩を形成する窒素原子及びそれ以外の原子の置換基については特に限定されず、いかなる置換基を有していてもよいし、また置換基を有していなくてもよい。好ましくは、ハロゲン、総炭素数8以下のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、及び水素（無置換）である。

【0041】

上記含窒素複素環式化合物の置換基として好ましいアルキル基は、例えば、*n*-ブチル基（C₄）、*n*-ペンチル基（C₅）、*n*-ヘキシル基（C₆）、*n*-ヘプチル基（C₇）、*n*-オクチル基（C₈）、2-エチルヘキシル基（C₈）、*n*-ノニル基（C₉）、デシル基（C₁₀）、テトラデシル基（C₁₄）、ヘキサデシル基（C₁₆）、オクタデシル基（C₁₈）、2-ヘキシルデシル基などを挙げることができる。また、アルキル基の一部に、不飽和結合（二重結合や三重結合）、エステル基、アミド基、エーテル基、フェニレン基などを含むこともできる。

上記含窒素複素環式化合物の4級塩は、単独で使用することができ、また複数を組み合わせ使用することもできる。

【0042】

上記含窒素複素環式化合物の4級塩は、上記含窒素複素環式化合物の窒素原子にハロゲン化アルキルを反応させることにより得られる。前記含窒素複素環式化合物の4級塩の原料となる含窒素複素環式化合物は、市販の化合物を用いることができる。

【0043】

上記含窒素複素環式化合物の4級塩の具体例としては次のものが挙げられる。但し、上記窒素複素環式化合物の4級塩はこれらの化合物に限定される訳ではない。

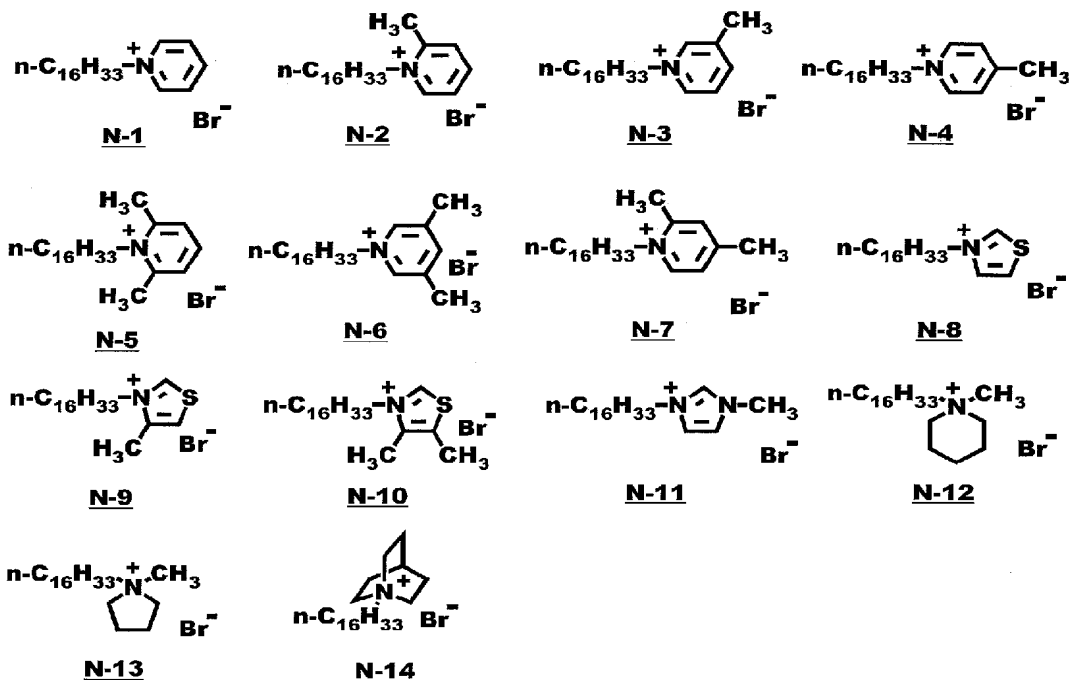
【0044】

【化6】

10

20

30



10

20

【0045】

<層状珪酸塩>

本発明の樹脂組成物で用いられる層状珪酸塩は、特に限定されるものではないが、膨潤性及び／又は開性を有する粘土鉱物やハイドロタルサイト類化合物及びその類似化合物が特に好ましい。これら粘土鉱物としては、例えば、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソタイル、パイロフィライト、モンモリロナイト、パイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ソーコナイト、スチブンスイト、ヘクトライト、テトラシリリクマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲母、マーガライト、タルク、パーミキュライト、金雲母、サンソフィライト、緑泥石などを挙げることができる。

30

上記層状珪酸塩は、天然物であっても合成物であってもよい。また、これらの層状珪酸塩は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0046】

上記層状珪酸塩の形状は、特に限定されるものではないが、層状珪酸塩が多層に重なっていると有機化した後に開することが困難になることから、親有機化されていない層状珪酸塩の厚さは、可能な限り1層における厚み（約1nm）であることが好ましい。

また、平均長さは0.01～50μm、好ましくは0.05～10μm、アスペクト比は20～500、好ましくは50～200であるものを好適に用いることができる。

【0047】

上記層状珪酸塩は、その層間にイオン交換可能な無機カチオンを有する。イオン交換可能な無機カチオンとは、層状珪酸塩の結晶表面上に存在するナトリウム、カリウム、リチウムなどの金属イオンのことである。これらのイオンは、カチオン性物質とのイオン交換性を有し、カチオン性を有する種々の物質を上記層状珪酸塩の層間に挿入（インターカレート）することができるものが好ましい。

40

なお、本発明におけるテトラアルキルホスホニウム化合物及び／又は含窒素複素環式化合物の4級塩は、層状珪酸塩の表面及び層間に存在すると考えられ、特に層間に存在することは親有機化された層状珪酸塩の層間隔の拡張をX線を用いて解析することにより容易に確認できる。

【0048】

上記層状珪酸塩のカチオン交換容量（CEC）は、特に限定されるものではないが、10

50

～200meq/100gであることが好まし、50～150meq/100gであることがより好ましく、90～130meq/100gであることがさらに好ましい。層状珪酸塩のカチオン交換容量が10meq/100g未満であると、イオン交換により層状珪酸塩の層間に挿入（インターカレート）されるカチオン性物質の量が少なくなるために、層間が十分に親有機化されないことがある。一方、カチオン交換容量が200meq/100gを超えると、層状珪酸塩の層間の結合力が強固になりすぎて、結晶薄片が剥離しにくくなることがある。

【0049】

上記条件を満たす層状珪酸塩として、具体的には、クニミネ工業のスメクトンSA、クニミネ工業のクニピAF、コープケミカル社のソマシフME-100、コープケミカル社のルーセントタイトSWN等を挙げることができる。

10

【0050】

上記層状珪酸塩の層間にテトラアルキルホスホニウム塩及び含窒素複素環式化合物の4級塩を含有させる方法は、特に限定されないが、合成操作が容易であるという観点からイオン交換反応で無機カチオンをテトラアルキルホスホニウム化合物及び／又は含窒素複素環式化合物の4級塩に交換することにより含有させる方法が好ましい。

【0051】

上記層状珪酸塩のイオン交換可能な無機カチオンをテトラアルキルホスホニウム化合物及び／又は含窒素複素環式化合物の4級塩とイオン交換する方法は、特に限定されるものではなく、既知の方法を用いることができる。具体的には、水中におけるイオン交換、アルコール中におけるイオン交換、水／アルコール混合溶媒中におけるイオン交換等の方法を用いることができる。例えば、水中におけるイオン交換は、テトラアルキルホスホニウム化合物及び／又は含窒素複素環式化合物の4級塩を水に加えて均一に溶解した水溶液に層状珪酸塩を加えてイオン交換を行う操作を示す。水中におけるイオン交換におけるテトラアルキルホスホニウム化合物及び／又は含窒素複素環式化合物の4級塩と水との混合比は特に限定されるものではないが、1:1～1:10000の範囲であることが好ましく、1:10～1:1000の範囲であることがより好ましく、1:20～1:200の範囲であることがさらに好ましい。イオン交換は、0～100℃の温度範囲で行うことが好ましく、10～80℃の温度範囲で行うことがより好ましく、15～60℃の温度範囲で行うことがさらに好ましい。さらに、反応終了後に溶媒を過して取り除くことにより、イオン交換された層状珪酸塩（以下、「有機変性層状珪酸塩」ともいう）を単離することができる。

20

30

【0052】

上記イオン交換（親有機化）の進行状態は、既知の方法を用いて確認することができる。例えば、液のICP発光分析法により交換された無機イオンを確認する方法、X線解析により層状珪酸塩の層間隔が拡張したことを確認する方法、熱天秤により昇温過程の重量減少から有機化合物の存在を確認する方法などの方法を用いることによって、層状珪酸塩中のイオン交換可能な無機イオンがテトラアルキルホスホニウム化合物及び／又は含窒素複素環式化合物の4級塩で置換されたことを確認できる。イオン交換は、層状珪酸塩のイオン交換可能な無機イオン当量に対し、0.05当量（5%）～3当量（300%）の範囲であることが好ましく、0.1当量（10%）～2.5当量（250%）の範囲であることがより好ましく、0.5当量（50%）～2当量（200%）の範囲であることがさらに好ましい。

40

【0053】

上記の方法で得られた有機変性層状珪酸塩と前記樹脂とを熔融混練又は溶液中で混合することにより、有機変性層状珪酸塩が開いた状態で前記重合体中に分散された組成物を得ることができる。中でも熔融混練による方法が、プロセスやコストの面から好ましい。また、熔融混練で用いる熔融混練機としては、熱可塑性樹脂で一般に実用されている混練機を挙げることができ、例えば、一軸又は多軸混練押出機、ロール、パンバリーミキサー等を混練機として使用することができる。

50

【0054】

有機変性層状珪酸塩と上記樹脂との配合比率は、質量比で1/100~100/20であることが好ましく、5/100~100/50であることがさらに好ましい。配合比率が1/100未満であると、十分な耐熱性及びガスバリア性の効果が得られない場合がある。一方、配合比率が100/20より大きくなると、上記有機変性層状珪酸塩と上記樹脂との分散性が著しく悪化する場合がある。

【0055】

〔上記樹脂組成物からなるフィルム〕

本発明のフィルムは、前記樹脂組成物からなる。本発明のフィルムは、前記樹脂組成物のほかに、他の成分（例えば、帯電防止剤などの添加剤）を添加することができ、前記樹脂組成物を通常の溶融押出法、カレンダー法、溶液流延法などを用いてフィルム状にすることにより得られる。本発明のフィルムは、さらに一軸延伸又は二軸延伸したものであってもよい。本発明のフィルムは、さらに塗布層との密着を向上させるために、コロナ処理、グロー処理、UV処理、プラズマ処理などにより表面処理されているものであってもよい。

【0056】

本発明のフィルムの厚みは、用途に応じて適宜決定することができるが、好ましくは10~300 μm の範囲であり、さらに好ましくは50~250 μm の範囲である。10 μm より薄くなると強度不足や取扱いが困難になり、300 μm より厚くなると、透明性の低下や可成性が損なわれる傾向がある。

【0057】

本発明のフィルムのガスバリア性は、酸素透過率と水蒸気透過率とで表すことができる。酸素透過率は40℃0%RHの環境下では50 $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{da} \times \cdot \text{atm}$ 以下であり、30 $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{da} \times \cdot \text{atm}$ 以下であることが好ましく、20 $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{da} \times \cdot \text{atm}$ 以下であることがさらに好ましい。また、水蒸気透過率は、40℃90%RHの環境下では15.0 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{da} \times$ 以下であり、10.0 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{da} \times$ 以下であることが好ましく、6.0 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{da} \times$ 以下であることがさらに好ましい。

【0058】

〔ガスバリア性フィルム〕

本発明のガスバリア性フィルムは、前記有機変性層状珪酸塩含有フィルム上に、ゾルゲル法により得られる有機-無機ハイブリッド層を有する。

本明細書における「有機-無機ハイブリッド」とは、無機材料と有機材料とが分子レベル及びナノオーダーで混ざり合った状態を示し、例えば、Adv. Polym. Sci., 100, 11 (1992)、Polym. Mater. Encyclopedia, 6, 4793 (1996)、Current Opinion in Solid State & Materials Science, 1, 806 (1996)に記載されたゾルゲル法により得られた有機材料と無機材料との複合材料を示す。

【0059】

本発明のガスバリア性フィルムは、40℃90%RHの環境下での酸素透過率が50 $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{da} \times \cdot \text{atm}$ 以下の機能を有するフィルムであり、好ましくは40℃90%RH環境下で1.5 $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{da} \times \cdot \text{atm}$ 以下、より好ましくは1.0 $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{da} \times \cdot \text{atm}$ 以下、さらに好ましくは0.9 $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{da} \times \cdot \text{atm}$ 以下の酸素透過率を有するフィルムである。また、本発明のガスバリア性フィルムは、40℃90%RHでの水蒸気透過率が15.0 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{da} \times$ 以下の機能を有するフィルムであり、好ましくは10.0 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{da} \times$ 以下であり、さらに好ましくは8.0 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{da} \times$ 以下の機能を有するガスバリア性フィルムである。

【0060】

本発明の無機材料部分の作製には、ゾルゲル法を用いることが好ましく、反応時、或いはその前後に有機ポリマーを共存させることにより有機-無機ハイブリッドを作製することができる。

10

20

30

40

50

【0061】

本発明のガスバリア性フィルムにおける有機-無機ハイブリッド層は、ゾルーゲル法を用いて、無機材料の反応時又はその前後に有機材料を共存させることにより得られる。本発明のガスバリア性フィルムの製造で用いられるゾルーゲル法は、好ましくは溶液中、又は塗膜中で金属アルコキシドを加水分解、縮重合させて密な薄膜を得る。また、この時、樹脂を併用して、有機-無機ハイブリッド材料にしてもよい。

【0062】

ゾルーゲル法で使用する金属アルコキシドとして、アルコキシシラン及び／又はアルコキシシラン以外の金属アルコキシドを使用することができる。アルコキシシラン以外の金属アルコキシドとしては、ジルコニウムアルコキシド、チタンアルコキシド、アルミニウムアルコキシド等が好ましい。

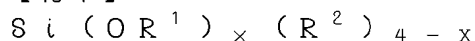
10

【0063】

アルコキシシラン類の例としては、以下の一般式で示されるアルコキシシランを挙げることができる。

【0064】

【化7】



【0065】

上記一般式中の R^1 は、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～4のアシル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-ブチル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アセチル基などが挙げられる。また、 R^2 は、炭素数1～10の有機基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-ブチル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-オクチル基、*tert*-オクチル基、*n*-デシル基、フェニル、ビニル基、アリル基などの無置換の炭化水素基、 γ -クロロプロピル基、 CF_3CH_2- 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 β -(パーフルオロシクロヘキシルオキシ)プロピル、 $(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 γ -グリシドキシプロピル基、 γ -メルカプトプロピル基、 β 、4-エポキシシクロヘキシルエチル基、 γ -メタクリロイルオキシプロピル基などの置換炭化水素基が挙げられる。 x は2～4の整数のものが好ましい。

20

30

【0066】

これらのアルコキシシランの具体例を以下に示す。 $x=4$ のものとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*-ブチルプロキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-アセトキシシランなどを挙げることができる。

【0067】

$x=3$ のものとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*i*-ブチルトリメトキシシラン、*i*-ブチルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 β 、4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、 β 、4-エポキシシクロヘキシルエチルトリエトキシシラン、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$

40

50

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 β -(パーフルオロシクロヘキシルオキシ)プロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0068】

$\times=2$ のものとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-i-ソープロピルジメトキシシラン、ジ-i-ソープロピルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、 $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_3\text{F}_7\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $[\text{H}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ などを挙げることができる。

10

【0069】

ゾルゲル反応時に併用するポリマーとしては、水素結合形成基を有していることが好ましい。水素結合形成基を有するポリマーの例としては、ヒドロキシル基を有するポリマーとその誘導体（ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、フェノール樹脂、メチロールメラミン等とその誘導体）；カルボキシル基を有するポリマーとその誘導体（ポリ(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の重合性不飽和酸の単位を含む単独又は共重合体と、これらのポリマーのエステル化物（酢酸ビニル等のビニルエステル、メタクリル酸メチル等の(メタ)アクリル酸エステル等の単位を含む単独又は共重合体）等）；エーテル結合を有するポリマー（ポリアルキレンオキサイド、ポリオキシアルキレングリコール、ポリビニルエーテル、珪素樹脂等）；アミド結合を有するポリマー（ $>\text{N}(\text{COR})-$ 結合（式中、Rは水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基を示す）を有するポリオキサゾリンやポリアルキレンイミンのN-アシル化物）； $>\text{NC}(\text{O})-$ 結合を有するポリビニルピロリドンとその誘導体；ウレタン結合を有するポリウレタン；尿素結合を有するポリマー等を挙げることができる。

20

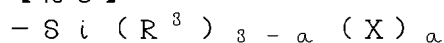
【0070】

またゾルゲル反応時に併用するポリマーとして、シリル基含有ポリマーを用いてもよい。シリル基含有ポリマーは、主鎖重合体からなり、末端あるいは側鎖に加水分解性基及び/又は水酸基と結合したケイ素原子を有するシリル基を重合体1分子中に少なくとも1個、好ましくは2個以上含有するものであり、該シリル基の好ましい構造としては、下記一般式で表されるものである。

30

【0071】

【化8】



【0072】

上記一般式中、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、アミノキシ基、フェノキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基などの加水分解性基及び/又は水酸基、 R^3 は水素原子、炭素数1~10のアルキル基、又は炭素数7~10のアラルキル基、 α は1~3の整数である。

40

【0073】

シリル基含有ポリマーとして特に好ましいのは、主鎖がビニルポリマーからなるシリル基含有ビニルポリマーである。これらは一般に下記の方法で容易に合成することができる。その製造方法はこれらの方法に限定されるものではない。

【0074】

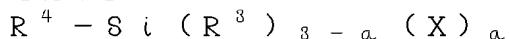
(イ) ヒドロシラン化合物を炭素-炭素二重結合を有するビニルポリマーと反応させる。

(ロ) 下記一般式で表されるシラン化合物と、各種ビニル系化合物とを重合する。

【0075】

50

【化 9】



【0076】

上記一般式中、X、 R^3 及び α は前記【化 8】と同じであり、 R^4 は重合性二重結合を有する有機基である。

【0077】

ここで、前記（イ）で示される製造方法で使用されるヒドロシラン化合物としては、例えばメチルジクロルシラン、トリクロルシラン、フェニルジクロルシランなどのハロゲン化シラン類；メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシランなどのアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン、トリアセトキシシランなどのアシロキシシラン類；メチルジアミノキシシラン、トリアミノキシシラン、ジメチルアミノキシシラン、トリアミノシランなどのアミノシラン類が挙げられる。

10

【0078】

また、前記（イ）で示される製造方法で使用されるビニルポリマーとしては、水酸基を含むビニルポリマーを除くほかは特に限定はなく、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリル酸、イタコン酸、フマル酸などのカルボン酸及び無水マレイン酸などの酸無水物；グリシジル（メタ）アクリレートなどのエポキシ化合物；ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ化合物；（メタ）アクリルアミド、N-セーブチル（メタ）アクリルアミド、イタコン酸ジアミド、 α -エチルアクリルアミド、クロトンアミド、フマル酸ジアミド、マレイン酸ジアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミドなどのアミド化合物；アクリロニトリル、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、N-ビニルピロリドンなどから選ばれるビニル系化合物をアリルメタクリレートのような側鎖に二重結合を有するモノマーと共重合したビニルポリマーが好ましい。

20

【0079】

一方、上記（ロ）で示される製造方法で使用されるシラン化合物としては、特開2001-42102号公報に記載の【化 5】で示される化合物が挙げられる。

30

【0080】

また、上記（ロ）で示される製造方法で使用されるビニル系化合物としては、前記（イ）の製造方法でビニルポリマーの重合時に用いられるビニル系化合物を使用することが可能であるが、この（イ）の製造方法に記載された以外に、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシビニルエーテル、N-メチロールアクリルアミドなどの水酸基を含むビニル系化合物を挙げることとできる。

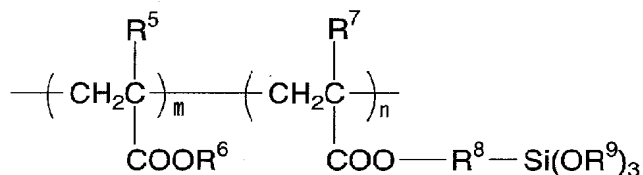
【0081】

以上のようなシリル基含有ビニルポリマーの好ましい具体例としては、例えば、下記一般式で表されるトリアルコキシシリル基含有アクリル重合体を挙げることができる。このシリル基含有ビニルポリマーの数平均分子量は、好ましくは2,000~100,000、さらに好ましくは4,000~50,000である。

40

【0082】

【化 10】



【0083】

上記一般式中、 R^5 及び R^6 は各々独立に水素原子、フッ素原子又はメチル基、 R^7 は水素原子、炭素数1～12のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、アリル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンテル基、*n*-ヘキシル基、ベンジル基、 $(\text{CF}_3)_2\text{CH-}$ 、 CF_3CH_2- 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2-$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等のフッ素原子を含むアルキル基）を表し、 R^8 はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などの炭素数1～4のアルキレン基、 R^9 は前述の〔化6〕の R^1 と同義であり、 $n/(m+n)=0.01\sim0.4$ 、好ましくは $0.02\sim0.2$ である。

10

【0084】

本発明に好ましく使用されるシリル基含有ビニルポリマーの具体例としては、鐘淵化学工業（株）製、カネカゼムラックや下記のポリマーを挙げることができるが、本発明で用いられる基含有ビニルポリマーはこれらに限定されるものではない。

【0085】

上記一般式で表されるシリル基含有ビニルポリマーの具体例を示せば次のようになる。

P-1 メチルメタクリレート/γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（80/20：質量比）

P-2 メチルメタクリレート/γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（85/15：質量比）

P-3 メチルメタクリレート/エチルアクリレート/γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（50/40/10：質量比）

P-4 M-1/γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（90/10：質量比）

P-5 M-2/γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（80/20：質量比）

30

P-6 M-1/M-3/γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（50/40/10：質量比）

P-7 メチルメタクリレート/メチルアクリレート/γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（60/25/15：質量比）

P-8 M-1/メチルメタクリレート/γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（70/25/5：質量比）

【0086】

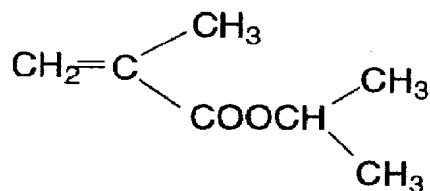
なお、上記M-1、M-2、M-3の構造式は以下のとおりである。

【0087】

40

【化11】

M-1



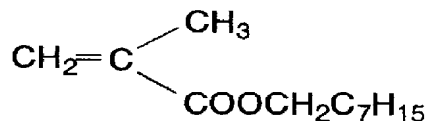
10

M-2



20

M-3



【0088】

シリル基含有ポリマーの組成物中の割合は、用いる総アルコキシシランに対し1～200質量%、好ましくは3～100質量%、さらに好ましくは5～50質量%である。

また、ゾルーゲル反応時にモノマーを併用し、ゾルーゲル反応時、又はその後で重合させて有機-無機ハイブリッド層を作製することもできる。

30

【0089】

ゾルーゲル反応時には、水、及び有機溶媒中で金属アルコキシドを加水分解、及び縮重合させるが、この時、触媒を用いることが好ましい。加水分解の触媒としては、一般に酸が用いられる。酸は、無機酸又は有機酸が用いられる。無機酸としては、塩酸、臭化水素、ヨウ化水素、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、リン酸、亜リン酸など、有機酸化合物としてはカルボン酸類（蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、コハク酸、シクロヘキサカルボン酸、オクタン酸、マレイン酸、2-クロロプロピオン酸、シアノ酢酸、トリフルオロ酢酸、パーフルオロオクタン酸、安息香酸、ペンタフルオロ安息香酸、フタル酸など）、スルホン酸類（メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸）、P-トルエンスルホン酸、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸など）、リン酸・ホスホン酸類（リン酸ジメチルエステル、フェニルホスホン酸など）、ルイス酸類（三フッ化ホウ素エーテラート、スカンジウムトリフレート、アルキルチタン酸、アルミン酸など）、ヘテロポリ酸（燐モリブデン酸、燐タングステン酸など）などを挙げることができる。

40

【0090】

酸の使用量は、金属アルコキシド（アルコキシシラン及び他の金属アルコキシドを含有する場合）には、アルコキシシラン+他の金属アルコキシド）1モル当たり、0.0001～0.05モルであり、好ましくは0.001～0.01モルである。

【0091】

加水分解後、無機塩基やアミンなどの塩基性化合物を添加して溶液のpHを中性付近にし

50

、縮重合を促進してもよい。

【0092】

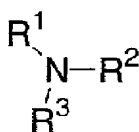
無機塩基としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、アンモニアなど、有機塩基化合物としてはアミン類（エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、トリエチルアミン、ジブチルアミン、N、N-ジメチルベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、エタノールアミン、シアザビシクロウンデセン、キヌクリジン、アニリン、ピリジンなど）、ホスフィン類（トリフェニルホスフィン、トリメチルホスフィンなど）を用いることができる。

【0093】

また、酸による加水分解後、下記一般式のアミンを用いることも好ましい。

【0094】

【化12】



【0095】

上式中、 R^1 、 R^2 は水素原子、脂肪族基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、芳香族オキシカルボニル基、脂肪族スルホニル基、芳香族スルホニル基を表し、 R^3 は、芳香族オキシ基、脂肪族チオ基、芳香族チオ基、アシルオキシ基、脂肪族オキシカルボニルオキシ基、芳香族オキシカルボニルオキシ基、置換アミノ基、複素環基、ヒドロキシ基を表す。但し、 R^3 が芳香族基でない場合、 R^1 と R^2 のいずれかが一方、あるいは両方が水素原子である。これらのアミンの一例として特願2002-110061に具体例として記載されている化合物が好ましく用いられる。

【0096】

この場合、アミンの添加量としては、酸と等モル～100倍モル、好ましくは等モル～20倍モルが適当である。

【0097】

また、他のゾル-ゲル触媒も併用することができる。その例は以下に挙げられる。

(1) 金属キレート化合物：

一般式 $R^{10}OH$ （式中、 R^{10} は炭素数1～6のアルキル基を示す）で表されるアルコールと、 $R^{11}COCH_2COR^{12}$ （式中、 R^{11} は炭素数1～6のアルキル基、 R^{12} は炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～16のアルコキシ基を示す）で表されるジケトンとを配位子とした、金属を中心金属とするものであれば特に制限なく、好適に用いることができる。この範囲であれば、2種以上の金属キレート化合物を併用してもよい。本発明の金属キレート化合物として特に好ましいものは中心金属にAl、Ti、Zrを有するものであり、一般式 $Zr(OR^{10})_{p_1}(R^{11}COCH_2COR^{12})_{p_2}$ 、 $Ti(OR^{10})_{q_1}(R^{11}COCH_2COR^{12})_{q_2}$ 及び $Al(OR^{10})_{r_1}(R^{11}COCH_2COR^{12})_{r_2}$ で表される化合物群から選ばれるものが好ましく、縮合反応を促進する作用をなす。

【0098】

金属キレート化合物中の R^{10} 及び R^{11} は、同一又は異なってもよく炭素数1～6のアルキル基、具体的にはエチル基、n-プロピル基、i-ソープロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、フェニル基などである。また、 R^{12} は、前記と同様の炭素数1～6のアルキル基のほか、炭素数1～16のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-ソープロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ラウリル基、ステアリル

10

20

30

40

50

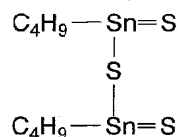
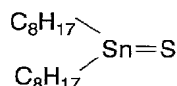
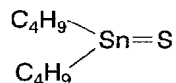
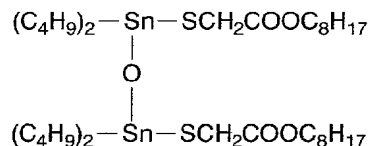
また、金属キレート化合物中の P_1 、 P_2 、 Q_1 、 Q_2 、 r_1 、 r_2 は、4
又は 6 座配位となるように決定される整数を表す。

これらの金属キレート化合物の具体例としては、トリ－n－ブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジ－n－ブトキシビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、n－ブトキシトリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（n－プロピルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；ジイソプロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス（アセチルアセテート）チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタニウムなどのチタニウムキレート化合物；ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、ジイソプロポキシアセチルアセトナートアルミニウム、イソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、イソプロポキシビス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス（エチルアセトアセテート）アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物などが挙げられる。これらの金属キレート化合物のうち好ましいものは、トリ－n－ブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナート）チタニウム、ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウムである。これらの金属キレート化合物は、1種単独であるいは2種以上混合して使用することができ、また、これらの金属キレート化合物の部分加水分解物を使用することもできる。

(2) 有機金屬化合物：

好ましい有機金属化合物としては特に制限はないが、有機遷移金属は活性が高いため好ましい。中でも錫の化合物は、安定性と活性がよく、特に好ましい。これらの具体的化合物例としては、これらの具体的な化合物例としては、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(OCOCCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(OCOCCH=CHCOOC_4H_9)_2$ 、 $Sn(OCOC C_8H_{17})_2$ などのカルボン酸型有機錫化合物； $(C_4H_9)_2Sn(SCHC_8H_{17})_2$ 、 $(C_4H_9)_2Sn(SCHC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCHC_8H_{17})_2$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(CH_2COOC_{12}H_{25})_2$ 、下記の化学式で示されるメルカプチド型やスルフィド型の有機錫化合物； $(C_4H_9)_2SnO$ 、 $(C_8H_{17})_2SnO$ 、又は $(C_4H_9)_2SnO$ 、 $(C_8H_{17})_2SnO$ などの有機錫オキサイドとエチルシリケートマレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フタル酸ジオクチルなどのエステル化合物との反応生成物などの有機錫化合物などを挙げることができる。

【化 1 3】



10

【0102】

(3) 金属塩類

金属塩類としては有機酸のアルカリ金属塩（例えばナフテン酸ナトリウム、ナフテン酸カリウム、オクタン酸ナトリウム、2-エチルヘキサン酸ナトリウム、ラウリル酸カリウムなど）が好ましく用いられる。

20

【0103】

ゾルーゲル触媒化合物の組成物中の割合は、ゾル液の原料であるアルコキシシランに対し、0.01～50質量%、好ましくは0.1～50質量%、さらに好ましくは0.5～10質量%である。

【0104】

次に、ゾルーゲル反応に用いられる溶媒について述べる。溶媒はゾル液中の各成分を均一に混合させ、本発明の組成物の固形分調製をすると同時に、種々の塗布方法に適用できるようにし、組成物の分散安定性及び保存安定性を向上させるものである。これらの溶媒は上記目的の果たせるものであれば特に限定されない。これらの溶媒の好ましい例として、例えば水、及び水と混和性の高い有機溶媒が挙げられる。

30

【0105】

有機溶媒の例としては、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、蟻酸、酢酸、酢酸メチル、アルコール類（メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i-ソープロピルアルコール、セチルアルコール）、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、アセトン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどを挙げることができる。

40

【0106】

ゾルーゲル反応の速度を調節する目的で、多座配位可能な有機化合物を添加して、金属アルコキシドを安定化してもよい。その例としては、β-ジケトン及び/又はβ-ケトエステル類、並びにアルカノールアミンが挙げられる。

【0107】

このβ-ジケトン類及び/又はβ-ケトエステル類の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-ソープロピル、アセト酢酸-n-ブチル、アセト酢酸-sec-ブチル、アセト酢酸-セチル、2,4-ヘキサノン-ジオン、2,4-ヘプタン-ジオン、3,5-ヘプタン-ジオン、2,4-オクタン-ジオン、2,4-ノナン-ジオン、5-メチル-ヘキ

50

サンジオンなどを挙げることができる。これらのうち、アセト酢酸エチル及びアセチルアセトンが好ましく、特にアセチルアセトンが好ましい。これらのβ-ジケトン類及び／又はβ-ケトエステル類は、１種単独で又は２種以上を混合して使用することもできる。これらの多座配位可能な化合物は、ゾルーゲル触媒として前記の金属キレート化合物を用いた場合、その反応速度を調節する目的にも用いることができる。

【０１０８】

本発明のガスバリア性フィルムは、上記樹脂組成物からなるフィルムとゾルーゲル法により得られる有機－無機ハイブリッド層の間に無機薄膜層を有していてもよい。そのような無機薄膜層としては、無機蒸着層、又はゾルーゲル法による密な無機コーティング薄膜が好ましい。無機蒸着層としては、シリカ、ジルコニア、アルミナ等の蒸着層が好ましい。無機蒸着層は真空蒸着法、スパッタリング法等により形成することができる。

10

【０１０９】

次にゾルーゲル法により得られる有機－無機ハイブリッド層を塗設する方法について説明する。ゾル液はカーテンフローコート、ディップコート、スピンコート、ロールコート等の塗布法によって、上記樹脂組成物からなるフィルム上に薄膜を形成することができる。この場合、加水分解のタイミングは製造工程中の如何なる時期であっても構わない。例えば、あらかじめ必要な組成の液を加水分解部分縮合して目的のゾル液を調製し、それを塗布－乾燥する方法、必要な組成の液を調製し塗布と同時に加水分解部分縮合させながら乾燥する方法、塗布－一次乾燥後、加水分解に必要な水含有液を重ねて塗布し加水分解させる方法等を好適に採用できる。また、塗布方法としては、様々な形態をとることが可能であるが、生産性を重視する場合には多段の吐出口を有するスライドギヤー上で下層塗布液と上層塗布液のそれぞれが必要な塗布量になる様に吐出流量を調整し、形成した多層流を連続的に支持体に乗せ、乾燥させる方法（同時重層法）が好適に用いられる。

20

【０１１０】

塗布後の乾燥温度は、支持体の変形を起こさない範囲であれば特に制限はないが、好ましくは１５０℃以下、より好ましくは８０～１５０℃、特に好ましくは５０～１３０℃である。

【０１１１】

塗布、乾燥後のフィルムをさらに密にするため、エネルギー線の照射を行ってもよい。その照射線種に特に制限はないが、支持体の変形や変性に対する影響を勘案し、紫外線、電子線あるいはマイクロ波の照射を特に好ましく用いることができる。照射強度は３０～５００ｍＪ／ｃｍ^２であり、特に好ましくは５０～４００ｍＪ／ｃｍ^２である。照射温度は、室温から支持体の変形温度の間を制限なく採用することが可能であり、好ましくは８０～１５０℃、特に好ましくは５０～１３０℃である。

30

【０１１２】

本発明のガスバリア性フィルムは、本発明のフィルム上に前記ゾルーゲル法により得られる有機－無機ハイブリッド層を有するが、さらにこの有機－無機ハイブリッド層上に所定の樹脂フィルムを有することができる。

前記所定の樹脂フィルムを形成する樹脂は、特に限定されず、各種の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などを用いることができる。好ましくは、樹脂フィルムとして本発明のフィルムを用いる場合である。

40

【０１１３】

本発明のガスバリア性フィルムは、本発明のフィルム上にゾルーゲル法により得られる有機－無機ハイブリッド層を有する構成、又は前記有機－無機ハイブリッド層上にさらに所定の樹脂からなるフィルムを有する構成を有する。

本発明のガスバリア性フィルムにおける有機－無機ハイブリッド層の厚さは、良好なガスバリア性を得るために０．１～５μｍであることが好ましく、０．１～２μｍであることがさらに好ましい。また、有機－無機ハイブリッド層上に設けられる前記樹脂組成物からなるフィルムの厚さは、１０～３００μｍであることが好ましく、２５～１００μｍであることがさらに好ましい。

50

【0114】

本発明のガスバリア性フィルムの作製方法は、特に限定されるものではないが、例えば、本発明の樹脂組成物からなるフィルム上に有機－無機ハイブリッド層を塗設した後、さらに所定の樹脂フィルムを塗設する方法、該樹脂フィルムを有機－無機ハイブリッド層に接着する方法などを挙げることができる。さらに、前記樹脂フィルムが本発明のフィルムである場合には、本発明のフィルム上に有機－無機ハイブリッド層を塗設したものを有機－無機ハイブリッド層側で互いに貼り合わせるにより作製することもできる。

【0115】

〔基板〕

本発明の基板は、本発明のフィルム又は本発明のガスバリア性フィルムを有する。本発明の基板は、例えばディスプレイ用基板や電子回路用基板として用いることができる。本発明の基板をディスプレイ用基板として用いる場合、本発明のフィルム又は本発明のガスバリア性フィルム上に、電極、誘電体層、保護層、隔壁、蛍光体などを形成してディスプレイ用部材を得ることができ、さらにこれを用いてPDP、PALC、FED、VFD等のディスプレイを作製することができる。また、本発明の基板を電子回路用基板として用いる場合、本発明のフィルム又は本発明のガスバリア性フィルム上に回路を形成し、各種の電子機器、半導体素子に用いられる電子回路を作製することができる。その他、本発明の基板は太陽電池、電子ペーパー、その他、各種の携帯を目的とした商品などの基板として用いることができる。

【0116】

〔画像表示素子〕

本発明の画像表示素子とは、本発明のフィルム、ガスバリア性フィルム又は基板を有する液晶素子及び有機EL素子などである。

特に有機EL素子は水および酸素によって顕著に劣化することが知られており、この本発明のガスバリア性フィルムを用いることで、有機EL素子の寿命を大きく伸ばすことができる。また、本発明のフィルムは耐熱性も高いため熱による変形がなく、高詳細なパターンをもつEL素子を作製することができる。以上の理由から、本発明の耐熱性のあるガスバリア性フィルムは、有機EL素子の基板として好ましく用いられる。

本発明のガスバリア性フィルムを有する有機EL素子は、例えば、特開平11-335661号公報、特開平11-335368号公報、特開2001-192651号公報、特開2001-192652号公報、特開2001-192653号公報、特開2001-335776号公報、特開2001-247859号公報、特開2001-181616号公報、特開2001-181617号公報、特願2001-58834号明細書、特願2001-58835号明細書、特願2001-89663号明細書、特願2001-334858号明細書に記載された態様で用いることが好ましい。

すなわち、本発明のフィルム又は本発明のガスバリア性フィルムを有する有機EL素子は、本発明のフィルム又は本発明のガスバリア性フィルムを基材フィルム、及び／又は保護フィルムとして用いることができる。本発明の有機EL素子は、本発明のガスバリア性フィルムを用いる場合、ゾルーゲル法による有機－無機ハイブリッド層が有機EL層側、すなわち外気と接しない側に向けて塗設することが好ましい。

【0117】

〔実施例〕

以下に本発明の実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下の実施例に示される材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

【0118】

(実施例1～7)

支持体の作成

ビクトレックスPES（住友化学（株）製）樹脂100質量部あたりに、前記テトラアル

10

20

30

40

50

キルホスホニウム化合物の具体例で示した化合物 P-1、化合物 P-3、化合物 P-4、化合物 P-6、化合物 P-7、化合物 N-1、及び化合物 N-14 を親有機化（表面処理）したソマシフ ME-100（コープケミカル（株）製合成雲母）の 10 質量部を混合した後、二軸押出機（レオミックス 600 P/P TW 25（独ハーケ社製））を用いて、300℃で混練・押出することにより、厚み 200 μm のフィルム 1A～1G（実施例 1～7）を得た。

【0119】

（比較例 1）

実施例 1 における親有機化したソマシフ ME-100 を添加しなかったことを除いて、実施例 1 と同様の方法によりフィルム C1 を作製した。

【0120】

（比較例 2）

実施例 1 の親有機化剤（化合物 P-1 等）を特開 2001-302888 号公報に記載された化合物（ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド（DS DM））に変更し、同公報に掲載された方法によって支持体を作製し、フィルム C2 を得た。

【0121】

<試験例 1>

ガスバリア性試験

得られたフィルム 1A～1G、C1 及び C2 のそれぞれのガス透過率を MOC ON 法によって測定した。結果を表 1 に示す。

【0122】

Tg の測定

得られたフィルム 1A～1G、C1 及び C2 について、動的引張粘弾性試験法により Tg を測定した。結果を表 1 に示す。

【0123】

【表 1】

	試料	親有機化剤	水蒸気透過率 40℃90%RH (g/m ² ·day)	酸素透過率 40℃90%RH (ml/m ² ·day·atm)	ガラス転移 温度 (Tg)
実施例 1	1A	化合物 P-1	5.6	12.8	238℃
実施例 2	1B	化合物 P-3	5.6	12.9	239℃
実施例 3	1C	化合物 P-4	5.8	13.1	238℃
実施例 4	1D	化合物 P-6	3.5	9.5	242℃
実施例 5	1E	化合物 P-7	3.4	9.2	248℃
実施例 6	1F	化合物 N-1	5.5	13.2	232℃
実施例 7	1G	化合物 N-14	5.7	15.5	230℃
比較例 1	C1	無添加	19.1	70.0	223℃
比較例 2	C2	R1*1	24.8	71.1	225℃

* 1) R1：特開 2001-302888 号公報に記載の親有機化剤

【0124】

表 1 より本発明の樹脂組成物（実施例 1～7）は、いずれも酸素透過率及び水蒸気透過率が比較例 1 及び 2 よりもかなり小さくなっていた。これより、本発明の組成物は、親有機化剤でイオン交換されていない層状珪酸塩を用いた樹脂組成物（比較例 1）や従来品（比較例 2：特開 2001-302888 号公報の親有機化剤使用）よりもガスバリア性及び耐腐蝕性が向上していることが分かる。また、本発明の樹脂組成物の Tg は、親有機化剤

でイオン交換されていない層状珪酸塩を含む樹脂組成物（比較例１）や前記従来品（比較例２）よりも上昇していることから、耐熱性も向上していることが分かる。

【０１２５】

（実施例８～１４）

ゾル－ゲル法による有機－無機ハイブリッド層の形成

ソアノールＤ２９０８（日本合成化学工業（株）製、エチレン－ビニルアルコール共重合体）８ｇを１－プロパノール１１８．８ｇ、及び水７３．２ｇの混合溶媒に８０℃で溶解した。この溶液１０．７２ｇに、２Ｎ塩酸を２．４ｍｌ加えて混合した。この液をしながらテトラエトキシシラン１ｇを滴下し、３０分間を続けた。得られた溶液を、実施例１～７で作製したフィルム１Ａ～１Ｇをコロナ処理した後に、ワイヤバーで塗布した。その後、１２０℃で５分間乾燥することにより、膜厚約１μｍの有機－無機ハイブリッド層を形成した。

【０１２６】

フィルムの貼り合わせ

上記のようにして作製した有機－無機ハイブリッド層コーティング層を有するフィルムの有機－無機ハイブリッド層どうしをラミネートにより貼り合わせることで、試料２Ａ～２Ｇを作製した。

【０１２７】

（比較例３及び４）

実施例８のフィルム１ＡをＣ１又はＣ２に変更したことを除き、実施例８と同様の方法で試料Ｃ３及びＣ４を作製した。

【０１２８】

ガスバリア性試験

試料２Ａ～２Ｇ、Ｃ３及びＣ４のガス透過率をＭＯＣＯＮ法によって測定した。結果を表２に示す。

【０１２９】

【表２】

	試料	親有機化剤	酸素透過率 40℃90%RH (ml/m ² ·day·atm)	水蒸気透過率 40℃90%RH (g/m ² ·day)
実施例８	２Ａ	化合物Ｐ－１	１．１	８．８
実施例９	２Ｂ	化合物Ｐ－３	０．９	８．６
実施例１０	２Ｃ	化合物Ｐ－４	１．０	８．８
実施例１１	２Ｄ	化合物Ｐ－６	０．４	５．２
実施例１２	２Ｅ	化合物Ｐ－７	０．１	５．１
実施例１３	２Ｆ	化合物Ｎ－１	２．５	１０．１
実施例１４	２Ｇ	化合物Ｎ－１４	２．３	８．９
比較例３	Ｃ３	無添加	６０．０	１５．８
比較例４	Ｃ４	Ｒ１＊１	６１．１	１５．８

* １）Ｒ１：特開２００１－３０２８８８号公報に記載の親有機化剤

【０１３０】

表２より本発明のガスバリア性フィルム（実施例８～１４）は、酸素透過率及び水蒸気透過率はいずれも比較例３及び４よりもかなり小さくなっていた。これより、本発明のガスバリア性フィルムは、親有機化剤でイオン交換していない層状珪酸塩を用いた組成物（比

較例 3) 及び従来品 (比較例 4 : 特開 2001-302888 号公報) よりもガスバリア性と耐腐蝕性が向上していることが分かる。

【0131】

(実施例 15)

有機 EL 素子の作製

試料 2 E を真空チャンパー内に導入し、IXO ターゲットを用いて、DC マグネトロンスパッタリングにより、厚さ 0.2 μm の IXO 薄膜からなる透明電極を形成した。透明電極 (IXO) より、アルミニウムのリード線を結線し、積層構造体を形成した。

透明電極の表面に、ポリエチレンジオキシチオフェン・ポリスチレンスルホン酸の水性分散液 (BAYER 社製、Bαnethron P : 固形分 1.3 質量%) をスピンコートした後、150℃で 2 時間真空乾燥し、厚さ 100 nm のホール輸送性有機薄膜層を形成した。これを基板 X とした。

10

【0132】

下記組成を有する発光性有機薄膜層用塗布液を、スピンコーターを用いて塗布し、室温で乾燥することにより、厚さ 13 nm の発光性有機薄膜層を仮支持体上に形成した。これを転写材料 Y とした。

ポリビニルカルバゾール

40 質量部

(Mw = 63000、Ardrich 社製)

トリス (2-フェニルピリジン) イリジウム錯体

1 質量部

(オルトメタル化錯体)

20

ジクロロエタン

3200 質量部

【0133】

基板 X の有機薄膜層の上面に転写材料 Y の発光性有機薄膜層側を重ね、一對の熱ローラーを用い、160℃、0.3 MPa、0.05 m/min で加熱・加圧し、仮支持体を引き剥がすことにより、基板 X の上面に発光性有機薄膜層を形成した。これを基板 XY とした。

また、25 mm 角に裁断した厚さ 50 μm のポリイミドフィルム (UPILEX-50S、宇部興産製) 片面上に、パターンニングした蒸着用のマスク (発光面積が 5 mm × 5 mm となるマスク) を設置し、約 0.1 MPa の減圧雰囲気中で Al を蒸着し、膜厚 0.3 μm の電極を形成した。Al₂O₃ ターゲットを用いて、DC マグネトロンスパッタリングにより、Al₂O₃ を Al 層と同パターンで蒸着し、膜厚 3 nm とした。Al 電極よりアルミニウムのリード線を結線し、積層構造体を形成した。得られた積層構造体の上に下記組成を有する電子輸送性有機薄膜層用塗布液を、スピンコーター塗布機を用いて塗布し、80℃で 2 時間真空乾燥することにより、厚さ 15 nm の電子輸送性有機薄膜層を LiF 上に形成した。これを基板 Z とした。

30

【0134】

ポリビニルブチラール 2000 L

10 質量部

(Mw = 2000、電気化学工業社製)

1-ブタノール

3500 質量部

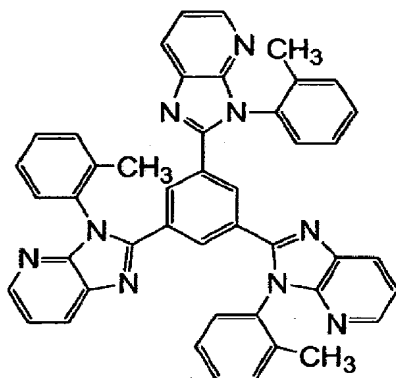
下記構造を有する電子輸送性化合物

20 質量部

40

【0135】

【化 14】



10

【0136】

基板XYと基板Zを用い、電極同士が発光性有機薄膜層を挟んで対面するように重ね合せ、一對の熱ローラーを用い、160℃、0.8MPa、0.05m/minで加熱・加圧し、貼り合せ、有機EL素子1を得た。

また、実施例15における基板Xの作製において、支持体として試料2Eの代わりに試料2Gを用いて支持体を作製した以外は実施例15と同様の方法により有機EL素子2を得た。

20

【0137】

(比較例5)

実施例15における基板Xの作製において、支持体として試料2Eの代わりに試料C4を用いて支持体を作製した以外は実施例11と同様の方法により有機EL素子3を得た。

【0138】

<試験例3>

得られた有機EL素子1、2及び3をソースメジャーユニット2400型(東洋テクニカ(株)製)を用いて、直流電圧を有機EL素子に印加して発光させた。

有機EL素子1、2及び3は作製直後においては、ともに良好に発光した。

一方、素子作製後3ヶ月経過後、有機EL素子1、2及び3を発光させてみたところ、有機EL素子1、2は作成時と同様に良好な発光が得られた。これに対し、有機EL素子3は、欠陥が増大していた。

30

これより、本発明のガスバリア性フィルムを含む有機EL素子であれば、通常の有機EL素子の動作環境においても安定した発光が得られることが分かる。

【0139】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の樹脂組成物は、上記一般式(I)及び/又は一般式(II)で表される繰り返し単位からなるポリエーテルスルホン樹脂中に、テトラアルキルホスホニウム化合物及び/又は含窒素複素環式化合物の4級塩で親有機化された層状珪酸塩を含有する。これにより本発明の樹脂組成物であれば、優れた耐熱性及びガスバリア特性が得られる。また、本発明による樹脂組成物を用いれば、優れた耐熱性とガスバリア性を併有するフィルム及びガスバリア性フィルムを提供できる。さらに、本発明のフィルム又はガスバリア性フィルムを用いれば、優れた精細性及び耐久性を有する基板及び画像表示素子を提供することができる。

40

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 K 5/34	C 0 8 K 5/34	
C 0 8 K 5/50	C 0 8 K 5/50	
G 0 2 F 1/1333	G 0 2 F 1/1333 5 0 0	

Fターム(参考) 4F100 AA20B AA20H AC03B AC03H AH08B AK01A AK55B AR00A BA02 CA23B
DE02B DE02H GB41 JD02 JD02A JJ03
4J002 CN031 DE286 DJ006 DJ036 DJ046 DJ056 FA016 FB296 FD016 GQ00

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-149584

(43)Date of publication of application : 27.05.2004

(51)Int.Cl.

C08L 81/06
 B32B 27/00
 B32B 27/20
 C08J 7/04
 C08K 3/34
 C08K 5/34
 C08K 5/50
 G02F 1/1333

(21)Application number : 2002-313648

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 29.10.2002

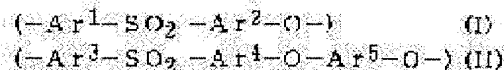
(72)Inventor : NARUSE HIDEAKI

(54) RESIN COMPOSITION CONTAINING ORGANIC-MODIFIED PHYLLOSILICATE, FILM, GAS-BARRIER FILM, AND BASE PLATE AND IMAGE DISPLAY ELEMENT MADE BY USING THEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide: a composition and a film which have both excellent heat resistance and excellent gas-barrier properties; a gas-barrier film having the film; and a base plate and an image display element which have excellent preciseness and durability.

SOLUTION: This resin composition comprises a polyethersulfone resin consisting of repeating units represented by general formula (I) and/or general formula (II) and containing a phyllosilicate having quaternary salt(s) of a tetraalkylphosphonium compound and/or a nitrogenous heterocyclic compound. The film is formed from the resin composition. The gas-barrier film comprises the film having thereon an organic/inorganic hybrid layer obtained by a sol-gel method. The image display element has the film or the gas-barrier film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office